

表面摩擦磨损与润滑

梯度过渡层对硬质合金沉积类金刚石膜的
耐磨性影响赵佳群¹, 李刘合¹, 景凯¹, 许亿¹, 刘红涛¹, 李光²

(1.北京航空航天大学, 北京 100191; 2.中国科学院力学研究所, 北京 100191)

摘要:目的 分析不同类型的梯度过渡层对硬质合金沉积类金刚石涂层耐磨性能的影响, 制备出能有效改善硬质合金减摩抗磨性能类金刚石涂层。方法 采用真空阴极电弧离子镀和等离子体增强化学沉积技术, 在硬质合金基底上制备了 Ti/TiC/DLC、Ti/TiN/DLC、Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 四种类型的 Ti 多元梯度过渡类金刚石涂层。通过 GNEHM-150 型洛氏硬度计和电子显微镜、MFT-4000 多功能材料表面性能测试仪、纳米硬度测试仪, 分别评价不同类型多元梯度过渡层对硬质合金类金刚石涂层的膜基结合强度、摩擦磨损性能及纳米硬度。结果 Ti/TiC/DLC、Ti/TiN/DLC、Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 四种类型涂层的膜基结合强度等级分别为 HF3-HF4、HF5-HF6、HF1-HF2、HF1, 对两种膜基结合强度较好的涂层 (Ti/TiN/TiNC/DLC、Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC) 进行摩擦磨损检测, 其摩擦系数分别为 0.2、0.1, 且经过 60 min 对磨, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 涂层仍未出现明显剥落。结论 梯度过渡层的类型对薄膜的膜基结合强度、摩擦性能有较明显的影响, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层膜基结合强度最好, 具有最低的摩擦系数, 表现出了优异的减摩抗磨性能, 可有效改善硬质合金表面的耐磨性能。

关键词: 类金刚石涂层; 梯度过渡层; 硬质合金; 耐磨性; 真空阴极电弧; PECVD

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)01-0082-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.014

Effects of Gradient Interlayers on Wear Resistance of Diamond-like
Coatings on Cemented CarbideZHAO Jia-qun¹, LI Liu-he¹, JING Kai¹, XU Yi¹, LIU Hong-tao¹, LI Guang²

(1.School of Mechanical Engineering & Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;

2.Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the effects of different gradient interlayers on wear resistance of diamond-like coatings (DLC) on cemented carbide and prepare DLC which can improve the wear resistance of cemented carbide significantly. Ti/TiC/DLC, Ti/TiN/DLC, Ti/TiN/TiNC/DLC and Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC Ti multielement transitional diamond-like coatings

收稿日期: 2016-08-03; 修订日期: 2016-09-02

Received: 2016-08-03; Revised: 2016-09-02

基金项目: 国家自然科学基金 (11275020); 国家 04 科技重大专项 (2014ZX04012012); 中航工业通飞科技发展研究项目 (TFKY2013002)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11275020); the No.4 of National Science & Technology Major Project(2014ZX04012012); the Science & Technology Development and Research Program of China Aviation Industry General Aircraft (TFKY2013002)

作者简介: 赵佳群 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为类金刚石薄膜材料。

Biography: ZHAO Jia-qun(1991—), Male, Master, Research focus: DLC material.

通讯作者: 李刘合 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为等离子体技术及表面改性。

Corresponding author: LI Liu-he(1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: plasma technology and surface engineering.

were prepared on cemented carbides by combination of vacuum cathodic arc ion plating and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Bonding strength, tribological property and nano-hardness of different interlayers to diamond-like coatings on cemented carbide were evaluated by GNEHM-150 Rockwell hardness tester, optical microscope (OM), MFT-4000 multi-function tester for material surface and nano hardness tester. The film-substrate bonding strength grade of Ti/TiC/DLC, Ti/TiN/DLC, Ti/TiN/TiNC/DLC and Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC was HF3-HF4, HF5-HF6, HF1-HF2 and HF1 respectively; friction coefficient was 0.2 and 0.1 respectively in the frictional wear test performed to two coatings of excellent film-substrate bonding strength (Ti/TiN/TiNC/DLC, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC). Meanwhile, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC coatings were free from obvious peeling after the 60 min rubbing. Type of the gradient interlayer has significant effects on bonding strength and tribological property of DLC, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC coating has the best bonding strength and lowest friction coefficient, showing excellent tribological property and effectively improving the wear resistance of cemented carbide.

KEY WORDS: diamond-like carbon coatings; gradient interlayers; cemented carbide; wear resistance; vacuum cathodic arc; PECVD

硬质合金在机械密封圈、耐磨齿轮、切削刀具和地质矿山工具等领域具有非常广泛的应用。近年来,随着工业技术的发展,对于硬质合金耐磨件和工具的耐磨性能的要求日益提高,因此提高硬质合金的减摩擦抗磨性能成为研究热点^[1-3]。涂层技术是改善基体表面硬度、耐磨及耐蚀等性能的手段之一。在众多耐磨涂层中,类金刚石膜(DLC)作为一种非定形组织的亚稳非晶态碳膜,以其高硬度、低摩擦系数以及优良的耐磨性等特点^[4-5],广泛应用于改善零部件及工具表面的耐磨性能^[6]。王刚等^[7]利用 PECVD 与 PVD 技术相结合的方法,在汽车发动机活塞销表面沉积了 DLC 涂层,在转速为 2200~4000 r/min 范围时,涂层可提高发动机性能,减缓活塞销的磨损,延长零件使用寿命。

但硬质合金中的钴元素会引起结合界面类金刚石薄膜石墨化,从而影响类金刚石膜与基底的结合性能^[8],导致其抗磨损能力大幅度降低,制约了类金刚石薄膜在表面改性领域的应用。在基体与类金刚石薄膜之间设计多元梯度过渡层,可以实现成分和性能上的逐渐过渡,能有效降低薄膜的内应力^[9-11],而且过渡层能够有效地限制硬质合金中的钴元素对类金刚石膜产生石墨化影响,从而提高类金刚石膜的结合强度、抗摩擦磨损等性能。例如,纪锡旺等^[12]利用磁控溅射技术和等离子体增强化学气相沉积技术,在硬质合金表面沉积了 Cr/TiAl/TiAlN/DLC 结构的梯度过渡类金刚石涂层,该涂层的膜基结合力为 58.2 N,磨损 300 圈时的磨损直径为 0.2031 mm,有效地提高了硬质合金的耐磨性能。Choy 等^[13]利用磁控溅射技术在 304 钢及钛合金表面沉积了 Ti/TiN/TiNC/DLC 梯度过渡类金刚石膜,显著提高了膜基结合强度,并增强了其减摩擦抗磨性能。

Ti 与金属基底的相容性、结合性能较好,在基体与类金刚石膜之间沉积一层或多层 Ti 及其碳氮化物

的梯度过渡层,能有效缓解涂层的内应力,改善膜基结合强度,提高表面的耐磨性^[14-15]。本文基于提高硬质合金与类金刚石膜之间的结合强度,改善其抗摩擦磨损性能,利用真空阴极电弧技术和等离子体增强化学气相沉积技术,在硬质合金上沉积了 Ti 系列多元梯度过渡层类金刚石膜,着重研究了不同结构的多元梯度过渡层对类金刚石膜结合强度及摩擦磨损性能的影响。

1 试验方法

实验设备为实验室自主设计研制的注入+沉积真空镀膜机,如图 1 为实验设备示意图。基底材料为方形(16 mm×16 mm×4.5 mm)YT15 硬质合金。实验所用阴极靶材为矩形钛靶(纯度为 99.999%),气体为高纯氩气(99.999%)、高纯氮气(99.999%)和高纯乙炔(99.999%)。

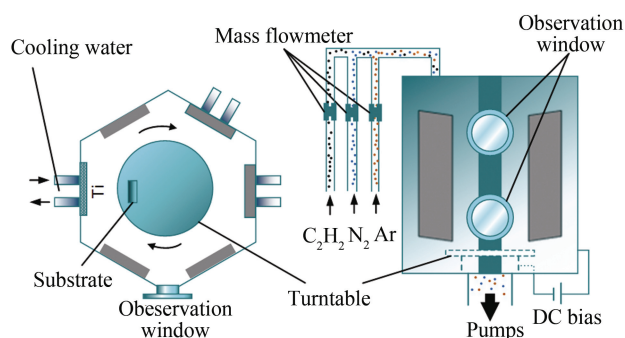


图 1 实验设备示意
Fig.1 Scheme of facility

首先,将硬质合金试样单面抛光,后置于酒精(分析纯,≥99.7%)中进行超声清洗并吹干;然后,悬挂于真空室中,通入氩气,溅射轰击基体表面 20 min。在沉积梯度过渡层时,Ti 离子由真空阴极电弧法燃烧高纯钛靶产生,碳离子和氮离子分别由乙炔和氮气离

化产生（沉积参数见表 1）。过渡层沉积完毕后，通入乙炔气体，保持真空室气压为 2.0 Pa，利用等离子体化学气相沉积法沉积类金刚石涂层 120 min。实验成功制备了 Ti/TiC/DLC、Ti/TiN/DLC、Ti/TiN/TiNC/DLC、Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 四种梯度过渡层类金刚石涂层。

表 1 不同梯度过渡层沉积工艺参数
Tab.1 Deposition parameters for different gradient interlayers

Interlayers	Target current/A	N ₂ flow/sccm	Ar flow/sccm	C ₂ H ₂ flow/sccm	Deposition time/min
Ti	100		45		2
TiN	100	150			2
TiNC	100	150		150	2
TiC	100			150	2

DLC 涂层的膜基结合强度利用 GNEHM-150 型洛氏硬度计和电子显微镜进行评价。摩擦磨损特性采

用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪进行检测。硬度采用纳米硬度测试仪进行检测。

2 结果与讨论

2.1 DLC 膜的膜基结合性能

通过洛氏压痕法评价了不同梯度过渡层类金刚石膜与硬质合金的结合性能。图 2a 为 Ti/TiC/DLC 结构的涂层，压痕周围裂纹较少，但存在一定程度的剥落现象，膜基结合强度等级为 HF3-HF4。图 2b 为 Ti/TiN/DLC 结构的涂层，压痕周围有大面积的分层剥落现象，挤压褶皱非常明显，膜基结合强度差，等级为 HF5-HF6。图 2c 为 Ti/TiN/TiNC/DLC 结构的涂层，压痕周围裂纹较少，且无明显剥落现象，膜基结合强度等级为 HF1-HF2。图 2d 为 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层，压痕周围裂纹较少，且无剥落现象，结合性能最佳，膜基结合强度等级为 HF1。

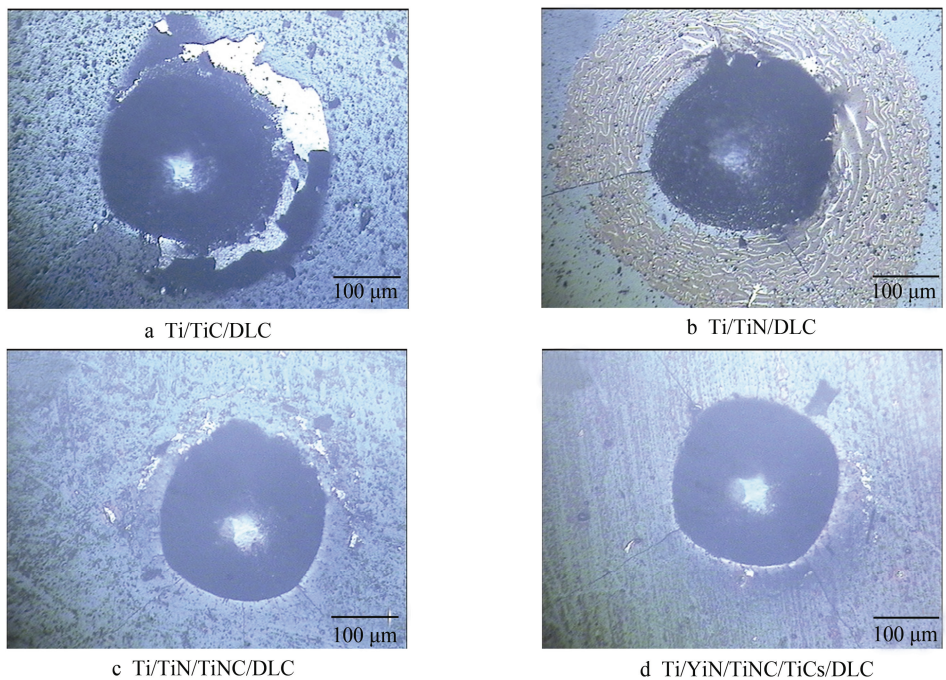


图 2 洛氏压坑形貌
Fig.2 Rockwell indentation micrographs

薄膜的内应力是影响膜基结合强度最主要的因素之一，如果在成膜过程中产生的应力不能得到有效释放，就会导致薄膜出现大量裂纹甚至剥落。Ti/TiN/TiNC/DLC 与 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构涂层实现了各涂层硬度由软到硬的梯度过渡，在薄膜的生长过程中，界面处能够形成过渡结合层且产生化学键的结合，可以充分缓解 DLC 与基体间的内应力，从而显著增强膜基结合强度。Ti/TiC/DLC 与 Ti/TiN/DLC 结构的涂层的结合强度较差，一方面是由薄膜内应力未得到充分释放导致，另一方面可能是薄膜硬度较

高，导致薄膜韧性降低，在压痕测试时，薄膜碎裂，从而出现较大面积剥落。

2.2 类金刚石膜的摩擦磨损性能

以结合强度测试结果为基础，筛选出了两种结合强度最佳的梯度过渡层 DLC 膜进行了摩擦磨损性能检测。图 3 为 Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构涂层与钢球对摩时的平均摩擦系数随时间变化的关系曲线。根据曲线，不同梯度过渡层结构的类金刚石膜具有不同的减摩减抗磨性能。Ti/TiN/

TiNC/DLC 结构的涂层摩擦系数在 0.2 左右, 当摩擦时间到 15 min 时, 摩擦系数台阶式上升, 外层 DLC 开始出现剥落。Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构涂层的摩擦系数随时间的变化曲线始终稳定, 摩擦系数为 0.15。图 4 为两种涂层磨损后的形貌图。从图 4 可以看出, 经过 60 min 对摩, Ti/TiN/TiNC/DLC 涂层最外层的 DLC 已经大面积剥落, 磨损至过渡层, 但并未磨损至基底; Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 涂层并未出现明显剥落, 在对摩过程中, 对摩偶始终与表层 DLC 进行对摩, 这也是该涂层始终表现出较低摩擦系数的原因之一。

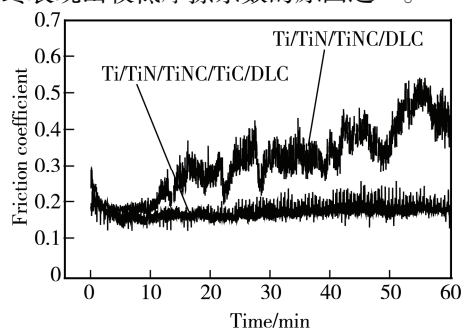


图 3 Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 涂层的摩擦系数曲线

Fig.3 The friction coefficient curve of Ti/TiN/TiNC/DLC and Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC coatings

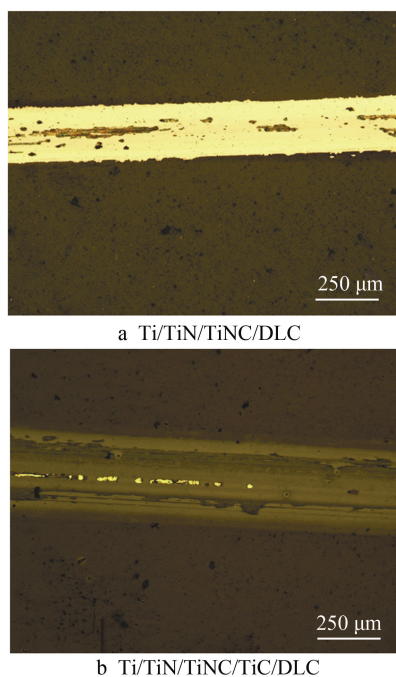


图 4 Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 涂层的磨损形貌

Fig.4 The wear morphology of Ti/TiN/TiNC/DLC and Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC coatings

在外界因素(测试条件、环境氛围等)保持一定的条件下, 影响类金刚石膜的摩擦学行为的因素主要为薄膜的成分结构、粗糙度、基体材料、异质掺杂元素等本征因素。两种梯度过渡层结构的 DLC 膜中,

Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构涂层的摩擦系数、磨损率和耐磨性均优于 Ti/TiN/TiNC/DLC 结构的涂层。一方面是由于 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层设置了由软到硬的四层梯度过渡层, 能够更好地缓冲沉积过程中产生的应力, 促使 DLC 膜沉积的更加致密光洁, 从而使其摩擦系数较低; 另一方面, 膜基结合强度测试结果表明, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构涂层的膜基结合强度优于 Ti/TiN/TiNC/DLC 结构的涂层, 因此其耐磨性能更优, 磨损率更低。

2.3 硬度

图 5 是四种梯度过渡层 DLC 膜三个不同位置的纳米硬度曲线, 取各位置的纳米硬度曲线平台处硬度值的平均值作为涂层的硬度。由图 5 可知, Ti/TiN/DLC 涂层的硬度最高, 约为 23 GPa; Ti/TiN/TiNC/DLC 次之, 硬度达到 20 GPa; Ti/TiC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 硬度较为接近, 约 15 GPa。其中 Ti/TiC/DLC 各点硬度差异较大, 而 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 涂层各点硬度均匀, 硬度曲线重合度较高。

一方面, 不同结构的梯度过渡层会影响基底与 DLC 薄膜的结合方式, 也会影响沉积过程中碳与其他粒子的结合, 从而影响涂层的硬度; 另一方面, 多层膜能使各层之间形成牢固的交互界面, 有效避免了局部晶格位错和晶界滑动, 可以提高涂层的硬度^[16]。采用 PECVD 法通入乙炔气体制备的无过渡层 DLC 膜, 其硬度仅为 10 GPa 左右。通过制备结构变化的含钛梯度过渡层, 可以有效地增加基体的承载能力, 能够使各层膜之间形成牢固的交互界面, 从而不同程度地提高了 DLC 膜的硬度。

试验结果显示, Ti/TiN/DLC 薄膜的硬度最高, 这是因为 Ti 层与 TiN 复合涂层能够增强材料的塑性变形抗力, 且 Ti/TiN/DLC 的设计实现了将硬度从较软的基体到表面较硬的 DLC 膜的梯度过渡, 氮化物层增强了膜的承载力, 因而薄膜保持了较高的硬度。理论上 TiCN 具有比 TiN 更高的硬度, 从而成分梯度变化能更加有效地改善涂层的承载能力, 但 Ti/TiN/TiNC/DLC 结构的涂层硬度相较 Ti/TiN/DLC 偏小, 其原因可能是在制备 TiNC 过程中, 过多的碳离子和氮离子相互作用生成了类石墨结构的 CN 化合物, 因而膜层表现出硬度降低^[17]。设置了 TiC 过渡层的 Ti/TiC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 硬度最低(仅为 15 GPa), 一方面可能是多个具有低弹性模量的钛过渡层形成的复合结构会降低一定的硬度, 另一方面, 只有生成尺寸小于 10 nm 的纳米晶 TiC 晶粒, 才能增加薄膜的交互界面强度, 提高薄膜硬度, 而真空阴极弧沉积过程中, 不可避免地会产生宏观颗粒, 影响薄膜的硬度^[18]。

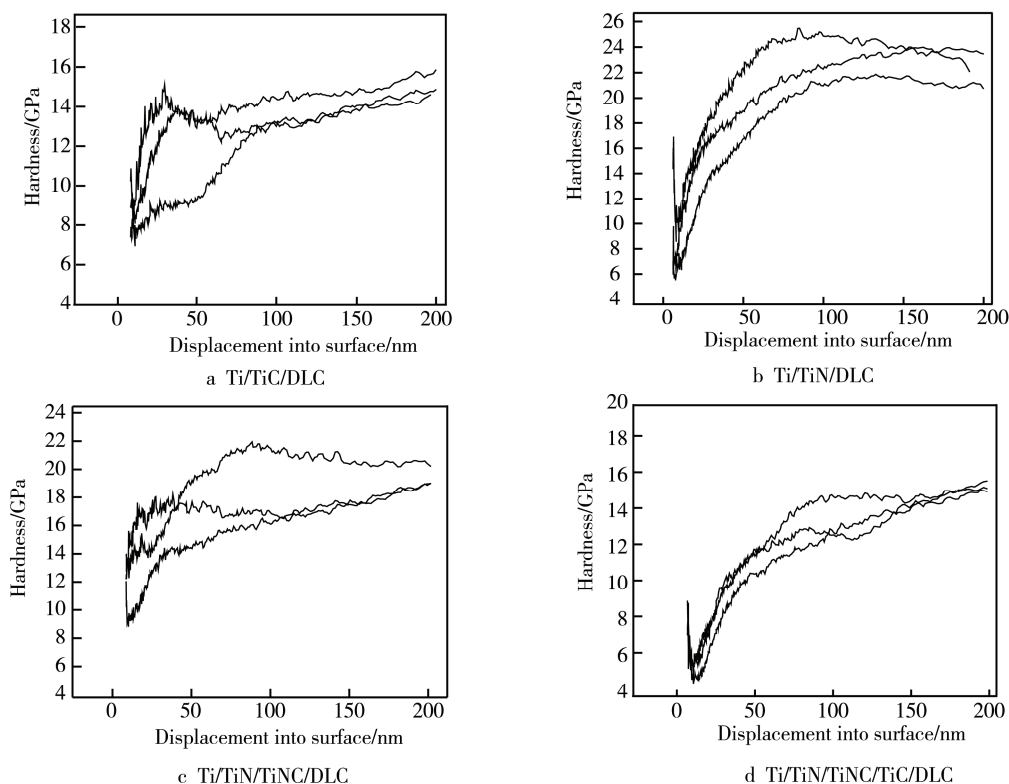


图5 涂层不同位置的纳米硬度

Fig.5 Nano-indentation hardness of different position on coatings

3 结论

1) Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层表现出了优异的结合性能, 结合强度等级分别为 HF2 和 HF1; 而 Ti/TiC/DLC 和 Ti/TiN/DLC 结构的涂层的膜基结合强度较差。因此, 合理选择梯度过渡层有利于提高 DLC 膜与硬质合金基底的结合强度。

2) 在摩擦磨损性能测试中, Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层具有优异的减摩抗磨性能, 摩擦系数仅为 0.15, 经过 60 min 对磨后, 涂层并未出现明显剥落, 大大增强了硬质合金的耐磨性。

3) 四种结构的梯度过渡类金刚石膜的纳米硬度测试结果表明, 硬质合金的表面硬度均得到了提高, Ti/TiN/DLC 结构的涂层具有最高的硬度, 为 23 GPa; Ti/TiN/TiNC/DLC 和 Ti/TiN/TiNC/TiC/DLC 结构的涂层硬度较低, 分别为 20 GPa 和 15 GPa。

参考文献:

- [1] GENGA R M, AKDOGAN G, POLESE C, et al. Abrasion Wear, Thermal Shock and Impact Resistance of WC-Cemented Carbides Produced by PECS and LPS[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2015, 49: 133—142.
- [2] SILVA W M D, SUAREZ M P, MACHADO A R, et al.

- Effect of Laser Surface Modification on the Micro-abrasive Wear Resistance of Coated Cemented Carbide Tools[J]. Wear, 2013, 302: 1230—1240.
- [3] VAN DER MERWE R, SACKS N. Effect of TaC and TiC on the Friction and Dry Sliding Wear of WC-6 wt.% Co Cemented Carbides against Steel Counterfaces[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2013, 41: 94—102.
- [4] OKUBO H, TSUBOI R, SASAKI S. Frictional Properties of DLC Films in Low-pressure Hydrogen Conditions[J]. Wear, 2015, 340/341: 2—8.
- [5] POLAKI S R, KUMARN, GANESANK, et al. Tribological Behavior of Hydrogenated DLC Film: Chemical and Physical Transformations at Nano-scale[J]. Wear, 2015, 338/339: 105—113.
- [6] 熊礼威, 彭环洋, 张莹, 等. 类金刚石薄膜的摩擦性能及其应用[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 80—87.
- XIONG Li-wei, PENG Huan-yang, ZHANG Ying, et al. Tribological Properties and Application of Diamond-like Carbon Film[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 80—87.
- [7] 王刚, 薛东, 魏元生, 等. 活塞销表面 DLC 涂层的试验研究及应用分析[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 124—129.
- WANG Gang, XUE Dong, WEI Yuan-sheng, et al. Experimental Research and Application Analysis of DLC Film upon the Piston Pin[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 124—129.
- [8] 赵栋才, 任妮, 马占吉, 等. 七种金属基底上类金刚石膜的过渡层制备研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008,

- 28(4): 346—350.
- ZHAO Dong-cai, REN Ni, MA Zhan-ji, et al. Interfacial Adhesion of Diamond Like Carbon Films on Different Substrates Covered with Transition Layers[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2008, 28(4): 346—350.
- [9] ZHANG Dong-can, SHEN Bin, SUN Fang-hong. Study on Tribological Behavior and Cutting Performance of CVD Diamond and DLC Films on Co-cemented Tungsten Carbide Substrates[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(8): 2479—2489
- [10] 张艳. rf PECVD 法在不锈钢表面沉积类金刚石碳膜的性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- ZHANG Yan. A Dissertation in Chemical Process Machinery the Properties of Diamond-like Carbon Films on Stainless Steel by rf PECVD[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- [11] 谢红梅. 类金刚石薄膜的摩擦学特性研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 90—93.
- XIE Hong-mei. Recent Development of Research on Tribological Properties of DLC Films[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 90—93.
- [12] 纪锡旺, 许振华, 何利民, 等. 中间层类型对类金刚石涂层界面结合性能和抗磨损能力的影响[J]. 真空, 2013, 50(6): 1—6.
- JI Xi-wang, XU Zhen-hua, HE Li-min, et al. Effects of Different Interlayers on the Adhesion and Wear Resistance of Diamond-like-carbon Coatings[J]. Vacuum, 2013, 50(6): 1—6.
- [13] CHOY K, FELIX E. Functionally Graded Diamond-like Carbon Coating on Metallic Substrates[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 278: 162—169.
- [14] LIAO J X, XIA L F, SUN M R, et al. The Tribological Properties of a Gradient Layer Prepared by Plasma-based Ion Implantation on 2024 Aluminum Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183: 157—164.
- [15] VOEVODIN A A, WALCK S D, ZABINSKI J S. Architecture of Multilayer Nanocomposite Coatings with Super-hard Diamond-like Carbon Layers for Wear Protection at High Contact Loads[J]. Wear, 1997, 203/204: 516—527.
- [16] QIU Y X, ZHANG S, LEE J W, et al. Towards Hard Yet Self-lubricious CrAlSiN Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618(5): 132—138.
- [17] 金杰, 徐志潜, 王锦辉, 等. 离子束辅助沉积 TiCN 符合结构多层功能膜的研究[J]. 核技术, 2007, 12(30): 1019—1022.
- JIN Jie, XU Zhi-qian, WANG Jin-hui, et al. Property of Multilayer TiCN Films Formed by Ion-beam-assisted-deposition[J]. Nuclear Techniques, , 2007, 12(30): 1019—1022.
- [18] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough Wear-Resistant Coatings with Chameleon Surface Adaptation [J]. Thin Solid Films, 2000, 370: 223—231.